

АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РУТЕНИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТОМ КАЛИЯ

А.М. Шакимова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ams29@tpu.ru

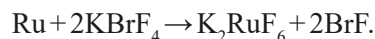
В последние годы во всем мире быстрыми темпами растет производство электроники различного назначения. Следовательно, растет объем выработанной электроники, которая пригодна для переработки с целью извлечения благородных и редкоземельных металлов [1].

Традиционные методы извлечения благородных металлов характеризуются рядом недостатков. В качестве альтернативы можно использовать фториды галогенов и их соединения с щелочными и щелочноземельными металлами, которые обеспечивают высокую скорость и полноту вскрытия с минимальным количеством стадий. Наиболее широкое распространение получил тетрафторбромат калия.

В данной работе изучается взаимодействие рутения с тетрафторброматом калия в открытой системе термogravиметрическим методом анализа с совмещенной калориметрией на анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

Подготовка образца проводилась в сухом герметичном боксе в атмосфере осушенного аргона. Соотношение рутения и тетрафторбромата калия выбиралось согласно стехиометрии реакции, что составило 0,0066 г и 0,0254 г, соответственно. Смесь нагревалась от 20 до 500 °C со скоростью нагрева 10 °C в минуту в потоке аргона.

При данной температуре окисление рутения, предположительно, проходит по следующей реакции [2]:



Результаты термogravиметрического анализа взаимодействия рутения с тетрафторброматом калия представлены на рисунке 1.

На кривой изменения теплового потока отражены пять эндотермических и один экзотермический эффект. Первые два эндотермических эффекта при 64,3 и 118,6 °C можно отнести к процессу удаления газообразных продуктов из пор фторбромата, в том числе брома, трифторида брома, фтористого водорода и фреона. Экзотермический эффект при температуре 201,7 °C соответствует процессу фторирования рутения и образования K_2RuF_6 , что подтверждается значительным уменьшением массы образца. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при температуре 258,7, 249,2, 275 и 304,7 °C, предположительно, относятся к плавлению и разложению остаточных количеств тетрафторбромата калия.

На кривой изменения массы выделены перегибы, отмеченные точками А, В, С, D, и Е. На участках АВ и ВС происходит удаление остаточных газообразных продуктов из пор образца. Точка С соответствует началу процесса фторирования рутения, кривая CD характеризует про-

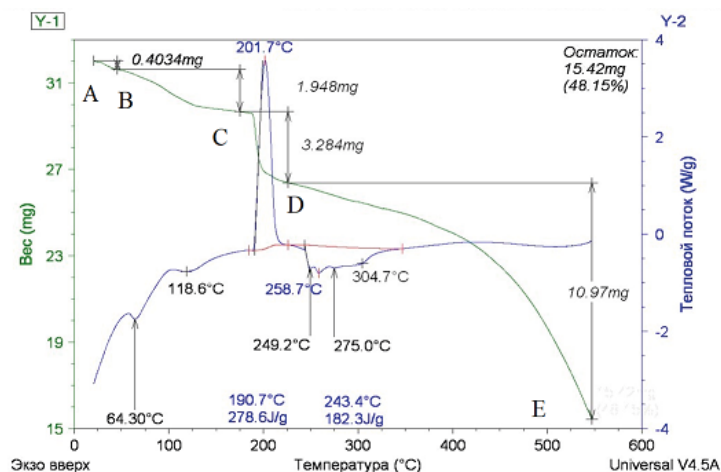


Рис. 1. Термограмма взаимодействия Ru с KBrF_4 (соотношение 1 : 2 M)

цесс окисления рутения и выделение газообразных продуктов в соответствии с реакцией 1. На участке DE происходит плавление и разложение остатков тетрафторбромата калия с выделением трифторида брома в газовую фазу.

В ходе проведенных исследований было определено, что взаимодействие тетрафторбромата калия с рутением в открытой системе при 500 °С протекает в одну стадию с образовани-

ем K_2RuF_6 . Процесс окисления начинается при температуре 175 °С, заканчивается при 230 °С, тепловой эффект реакции составил 278,6 Дж/г.

Также было доказано, что тетрафторбромат калия обладает достаточной окислительной способностью для перевода металлического рутения в четырехвалентное состояние при температуре ниже температуры его разложения и образования трифторида брома.

Список литературы

1. Baldé C.P., Forti V., Gray V., Kuehr R., Stegmann P. *The Global E-waste Monitor 2017*. – Tokyo: UNU Press, 2017. – 116 p.
2. Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V., Kraus F. // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019. – Vol. 218. – P. 11–20.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

П.В. Шишков

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ Ф.А. Ворошилов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, pvs17@tpu.ru

Области применения металлического лития очень широки и чаще всего связаны с использованием высоких технологий, включая производство термоэлектрических материалов, производство химических источников тока, производство лазерных материалов, использование в черной и цветной металлургии, производство силикатных материалов, а также использование в текстильной, пищевой промышленности. Изотопы лития играют особую роль в ядерной энергетике [1]. Литий-6 может применяться как замена радиоактивного, нестабильного и невыгодного в обращении трития как в военных так и в мирных целях. В ядерных реакторах применение жидкого лития-7 в качестве эффективного теплоносителя обусловлено очень высокой удельной теплоемкостью и низким сечением захвата тепловых нейтронов.

Выполнение работы

В данной работе рассмотрен электрохимический способ получения лития из расплавов, в качестве солей практикуется использование смеси хлоридов [2]. В частности, снижение температуры электролита добиваются применением смеси хлоридов калия и лития в соотношении 1:1, поскольку такое содержание обеспечивает состав близкий к составу эвтектике в системе LiCl – KCl (при мольной доле LiCl, равной 60%,

$T_{пл.} = 364\text{ °C}$). Температурный диапазон электролиза находится в пределах от 410 до 460 °С.

На катоде количество выделяемого калия увеличивается по мере расходования LiCl, что обуславливает необходимость поддерживать постоянный состав электролита за счет обогащения хлоридом лития. Содержание последнего должно быть выше 53–58%. Для получения более чистого металлического лития необходимо применять в качестве расплава хлорид лития высокого уровня чистоты.

Также нужно учитывать высокую гигроскопичность хлорида лития и хранить его в хорошо изолированной емкости.

В настоящее время в промышленности литий получают в электролизерах открытого типа. Съем жидкого металла с поверхности расплава происходит с помощью сетчатых черпаков. При этом происходит активное захватывание кислорода воздуха, что приводит к снижению качества продукта.

Для получения металлического лития можно использовать электролизер с разделенным анодным и катодным пространством в среде аргона [3]. Графитовый анод окружен катодом из стали. Для разграничения анодного и катодного пространства применяют железную сетчатую диафрагму. Жидкий литий, поднимающийся на поверхность электролита, собирают в прием-